

(2)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-325495

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl. A62D 3/00
 B01J 3/00
 B01J 19/00
 C10G 9/00
 C10M175/02
 // C10N 40:16

(21)Application number : 11-139525

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 20.05.1999

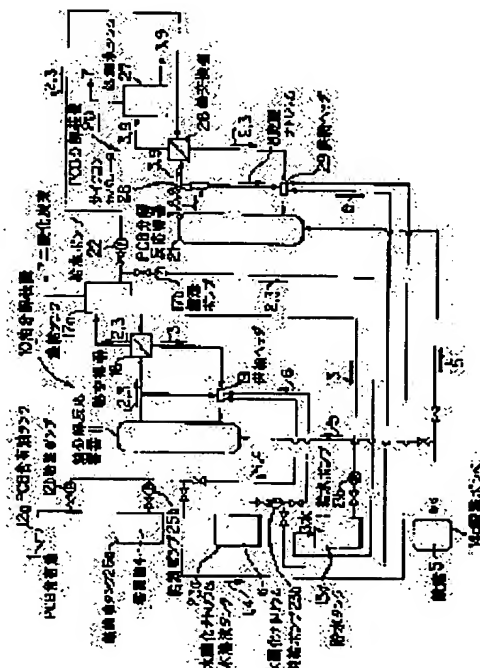
(72)Inventor : TATEISHI MASAKAZU
 TAGASHIRA KENJI
 FUKUZUMI TADATSUGU
 HATANO TOSHIYUKI

(54) METHOD AND DEVICE FOR TREATMENT OF OIL CONTAINING HALOGENATED ORGANIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To surely detoxify an oil containing a halogenated organic compound industrially at a low cost.

SOLUTION: An oil 1 containing PCB2 a low concentration and water 3 are heated at a temperature of 300 to 350° C, and the oil component is decomposed, and at the same time, the PCB 2 is transferred to the water 3 by an oil decomposing device 10, and the water 3 from the oil decomposing device 10 and sodium carbonate 8 are heated at a temperature of 350 to 400° C, and the PCB 2 is decomposed by a PCB decomposing device 20, and this treating device is equipped with the oil decomposing device 10 and the PCB decomposing device 20.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3342438

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-325495

(P2000-325495A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード [*] (参考)
A 6 2 D 3/00	Z A B	A 6 2 D 3/00	Z A B 2 E 1 9 1
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 4 G 0 7 5
19/00	3 0 1	19/00	3 0 1 D 4 H 0 2 9
C 1 0 G 9/00		C 1 0 G 9/00	4 H 1 0 4
C 1 0 M 175/02		C 1 0 M 175/02	

審査請求 有 請求項の数16 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-139525

(22) 出願日 平成11年5月20日 (1999. 5. 20)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 立石 正和

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 田頭 健二

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(74) 代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外2名)

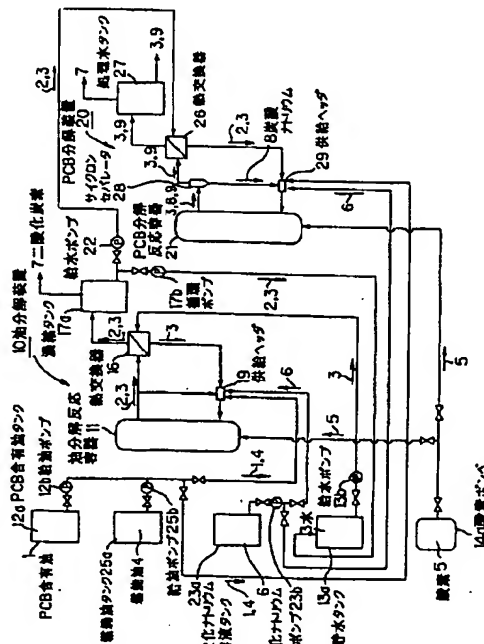
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化有機化合物含有油の処理方法およびその処理装置

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化有機化合物含有油を工業的に低コストで確実に無害化処理することができる方法およびその装置を提供する。

【解決手段】 低濃度のPCB含有油1と水3とを300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にPCB2を当該水3に移行させる油分解装置10と、油分解装置10からの前記水3と炭酸ナトリウム8とを350～400℃で加熱処理してPCB2を分解するPCB分解装置20とを備えてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させることを特徴とするハロゲン化有機化合物含有油の処理方法。

【請求項 2】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させた後、当該水と炭酸ナトリウムとを 350～400℃で加熱処理して上記ハロゲン化有機化合物を分解することを特徴とするハロゲン化有機化合物含有油の処理方法。

【請求項 3】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段を備えてなることを特徴とするハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 4】 ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段と、

前記油分解手段からの前記水と炭酸ナトリウムとを 350～400℃で加熱処理して前記ハロゲン化有機化合物を分解するハロゲン化有機化合物分解手段とを備えてなることを特徴とするハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 5】 前記油分解手段が内部を高温高压状態で維持できる油分解反応容器と、

前記油分解反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段と、
前記油分解反応容器に水を供給する水供給手段と、
前記油分解反応容器内に供給された前記ハロゲン化有機化合物含有油を 300～350℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 6】 前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、

前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする請求項 5 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 7】 前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン化有機化合物含有油供給手段であることを特徴とする請求項 6 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 8】 前記油分解反応容器から送出された前記水を貯蔵すると共に、当該水の一部を前記水供給手段に還流させて当該水に含有されるハロゲン化有機化合物の濃度を高めるハロゲン化有機化合物濃縮手段を前記油分解手段に設けたことを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれかに記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 9】 前記ハロゲン化有機化合物分解手段が内

部を高温高压状態で維持できるハロゲン化有機化合物分解反応容器と、

ハロゲン化有機化合物を含有する水を前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器に供給するハロゲン化有機化合物含有水供給手段と、

前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に水酸化ナトリウムの水溶液を供給する水酸化ナトリウム供給手段と、

前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内を 350～400℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなることを特徴とする請求項 4 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 10】 前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、

前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする請求項 9 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 11】 前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段であることを特徴とする請求項 10 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 12】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器から水と共に送出される炭酸ナトリウムを当該水から分離して当該ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に戻す炭酸ナトリウム循環手段を前記ハロゲン化有機化合物分解手段に設けたことを特徴とする請求項 9 から 11 のいずれかに記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 13】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該ハロゲン化有機化合物含有水供給手段と当該エジェクタとの間に前記水酸化ナトリウム供給手段を連結したことを特徴とする請求項 9 から 12 のいずれかに記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 14】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該エジェクタの絞り部に備えた拡張部に前記油供給手段を連結したことを特徴とする請求項 10 または 11 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 15】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、前記炭酸ナトリウム循環手段の炭酸ナトリウム送出口側を当該エジェクタの吸引室に連結したことを特徴とする請求項 12 に記載のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置。

【請求項 16】 前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁側に水の送出口を設けたことを特徴とする請求項 9 から 15 のいずれかに記載のハロゲン化有機化合物

含有油の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、PCBやダイオキシン類等のハロゲン化有機化合物を含有する電気絶縁油等の油を処理する方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】PCBやダイオキシン類等のハロゲン化有機化合物を焼却して処理しようとする、周辺環境に悪影響を与えてしまう虞がある。このため、例えば、高温高压水中にハロゲン化有機化合物およびスラリ状の炭酸ナトリウム等の触媒を添加し、当該水中に酸素ガス等の酸化剤を供給することにより当該ハロゲン化有機化合物を分解して無害化処理する方法が提案されている（例えば、米国特許第 5746926号公報等参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ハロゲン化有機化合物を含有する電気絶縁油等の油を上記の方法で工業的に処理しようとする、処理コストが非常に高くついてしまい、実用化することが困難であった。

【0004】このようなことから、本発明は、ハロゲン化有機化合物含有油を工業的に低コストで確実に処理することができる方法およびその装置を提供することを目的とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させることを特徴とする。

【0006】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させた後、当該水と炭酸ナトリウムとを350～400℃で加熱処理して上記ハロゲン化有機化合物を分解することを特徴とする。

【0007】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段を備えてなることを特徴とする。

【0008】前述した課題を解決するための、本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段と、前記油分解手段からの前記水と炭酸ナトリウムとを350～400℃

で加熱処理して前記ハロゲン化有機化合物を分解するハロゲン化有機化合物分解手段とを備えてなることを特徴とする。

【0009】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油分解手段が内部を高温高压状態で維持できる油分解反応容器と、前記油分解反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段と、前記油分解反応容器に水を供給する水供給手段と、前記油分解反応容器内に供給された前記ハロゲン化有機化合物含有油を300～350℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなることを特徴とする。

【0010】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする。

【0011】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン化有機化合物含有油供給手段であることを特徴とする。

【0012】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油分解反応容器から送出された前記水を貯蔵すると共に、当該水の一部を前記水供給手段に還流させて当該水に含有されるハロゲン化有機化合物の濃度を高めるハロゲン化有機化合物濃縮手段を前記油分解手段に設けたことを特徴とする。

【0013】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解手段が内部を高温高压状態で維持できるハロゲン化有機化合物分解反応容器と、ハロゲン化有機化合物を含有する水を前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器に供給するハロゲン化有機化合物含有水供給手段と、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に水酸化ナトリウムの水溶液を供給する水酸化ナトリウム供給手段と、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内を350～400℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなることを特徴とする。

【0014】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなることを特徴とする。

【0015】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段であることを特徴とする。

【0016】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器から水と共に送出される炭酸ナトリウムを当該水から分離して当該ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に戻す炭酸ナトリウム循環手段を前記ハロゲン化有機化合物分解手段に設けたことを特徴とする。

【0017】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該ハロゲン化有機化合物含有水供給手段と当該エジェクタとの間に前記水酸化ナトリウム供給手段を連結したことを特徴とする。

【0018】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該エジェクタの絞り部に備えた拡径部に前記油供給手段を連結したことを特徴とする。

【0019】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、前記炭酸ナトリウム循環手段の炭酸ナトリウム送出口側を当該エジェクタの吸引室に連結したことを特徴とする。

【0020】上述したハロゲン化有機化合物含有油の処理装置において、前記ハロゲン化有機化合物分解反応器の側壁側に水の送出口を設けたことを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法およびその処理装置をPCBを低濃度含有する電気絶縁油の処理に適用する場合の実施の形態を図1を用いて説明する。なお、図1は、その装置の全体概略構成図である。

【0022】【構成】

<全体>本実施の形態のハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、図1に示すように、低濃度のPCB含有油1と水3とを300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にPCB2を当該水3に移行させる油分解手段である油分解装置10と、油分解装置10からの前記水3と炭酸ナトリウム8とを350～400℃で加熱処理してPCB2を分解するハロゲン化有機化合物分解手段であるPCB分解装置20とを備えてなっている。

【0023】<油分解装置10>前記油分解装置10は、内部を高温高压状態で維持できる油分解反応容器11と、油分解反応容器11にPCB含有油1を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段を構成するPCB含有油タンク12aや給油ポンプ12b等と、油分解反応容器11に水3を供給する水供給手段を構成する貯水タンク13aや給水ポンプ13b等と、油分解反応容器11内に供給されたPCB含有水1を300～350℃の温度で燃焼させるために当該油分解反応容器11内に酸素5を供給する酸素供給手段を構成する酸素ポンベ14a等および油分解反応容器11内に燃焼油4を供給する油供給手段を構成する燃焼油タンク25aや給油ポンプ25b等（後述するPCB分解装置20のものと兼ね

ている。）と、油分解反応容器11内に水酸化ナトリウム6の水溶液を供給して当該容器11内のpHを調整するpH調整手段を構成する水酸化ナトリウム水溶液タンク23aや供給ポンプ23b等（後述するPCB分解装置20のものと兼ねている。）と、油分解反応容器11内に供給する前記貯水タンク13aからの水3と油分解反応容器11内から送出された水3との間で熱交換させる熱交換器16と、この油分解反応容器11内から熱交換器16を介して送出された前記水3を一旦貯蔵して大気圧下に開放すると共に当該水3の一部を前記貯水タンク13aに還流させて当該水3中のPCB2の濃度を高めるハロゲン化有機化合物濃縮手段を構成する濃縮タンク17aや循環ポンプ17b等とを備えてなっている。なお、図1中、19は供給ヘッダである。

【0024】<PCB分解装置20>前記PCB分解装置20は、内部を高温高压状態で維持できるPCB分解反応容器21と、油分解装置10の濃縮タンク17a内の前記水3をPCB分解反応容器21内に供給するハロゲン化有機化合物含有水供給手段である給水ポンプ22等と、PCB分解反応容器21内に水酸化ナトリウム6の水溶液を供給して当該PCB分解反応容器21内に炭酸ナトリウム8を存在させる水酸化ナトリウム供給手段である水酸化ナトリウム水溶液タンク23aや供給ポンプ23bと、PCB分解反応容器21内を350～400℃の温度で燃焼させるために当該PCB分解反応容器21内に酸素5を供給する酸素供給手段を構成する酸素ポンベ14a等（前述した油分解装置10のものと兼ねている。）およびPCB分解反応容器21内に燃焼油4を供給する油供給手段を構成する燃焼油タンク25aや給油ポンプ25b等と、PCB分解反応容器21から水3と共に送出される炭酸ナトリウム8を当該水3から分離して当該PCB分解反応容器21内に戻す炭酸ナトリウム循環手段を構成するサイクロンセパレータ28等と、PCB分解反応容器21からサイクロンセパレータ28を介して送出された水3とPCB分解反応容器21内に供給する前記油分解装置10の濃縮タンク17aからの水3との間で熱交換させる熱交換器26と、PCB分解反応容器21からサイクロンセパレータ28や熱交換器26を介して送出された前記水3中を貯溜して大気圧下に開放する処理水タンク27とを備えてなっている。なお、図1中、29は供給ヘッダである。

【0025】【作用・効果】

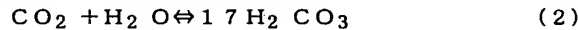
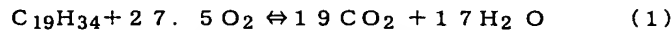
<油分解装置10>給水ポンプ13bを作動して貯水タンク13a内の水3を油分解反応容器11内に供給して当該容器11内を水3で満たした後、給油ポンプ25bを作動して燃焼油タンク25a内から燃焼油4を油分解反応容器11内に供給すると共に、酸素ポンベ14aから油分解反応容器11内に酸素5を供給することにより、油分解反応容器11内を水中燃焼させて内部温度を300～350℃に加熱する。油分解反応容器11内が

7

300～350℃になったら、給油ポンプ25bを停止して燃焼油4の供給を停止する一方、給油ポンプ12bを作動してPCB含有油タンク12aからPCB含有油1を油分解反応容器11内に供給すると、当該PCB含有油1のうち、油分は燃焼して分解し、水3および二酸化炭素7が生成する一方、PCB2は燃焼分解することなく水3に移行する。

【0026】このとき、生成した二酸化炭素7により水3のpHが低下することを抑えるため、水酸化ナトリウム水溶液タンク23a内の水酸化ナトリウム6の水溶液を油分解反応容器11内に適宜供給して水3のpHを中性付近に保つようにする。

[化1]



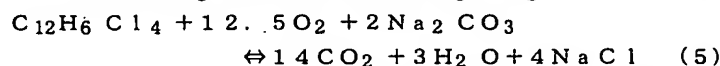
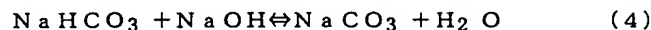
【0029】また、常温の水中でのpHと炭酸イオンの存在割合とを図3に示す。図3からわかるように、pHが中性付近だと、CO₂は、その大部分がNaHCO₃になり、極く一部がH₂CO₃となっている。

【0030】なお、PCB含有油1は、通常1000ppm以下のPCB2および電気絶縁油等の油類からなっており、一般的にPCB2が100ppm以下である場合が多い。よって、PCB含有油1を上述したように処理すれば、油分をCO₂およびH₂Oに分解することができ、PCB2を水3に移行させることができる。

【0031】このように処理されてPCB2を含有すると共に二酸化炭素7を溶存させた水3（300～350℃）は、熱交換器16を経由することにより、貯水タンク13aから油分解反応容器11内に供給される水3を加熱してメーキャップ水とした後、濃縮タンク17内に供給されて大気圧下に減圧され、溶存する二酸化炭素7の大部分が大気中に放出されると共に、循環ポンプ17bで当該水3（約100℃）の一部が貯水タンク13a内に戻され、PCB含有油1の加熱処理に再び使用されることにより、含有するPCBの濃度が高められる。

【0032】<PCB分解装置20>給水ポンプ22を作動して、PCB2の含有濃度を高められた濃縮タンク17a内の水3をPCB分解反応容器21内に供給して

[化2]



【0036】ここで、水3をpH8～12（好ましくはpH10～12）のアルカリ領域に設定すれば、前述の図3からわかるように、CO₂は、その大部分がNa₂CO₃として存在し、極く一部がNaHCO₃として存在するようになる。このNa₂CO₃は、図4からわかるように、水中での溶解度が350℃以上になると急激に低下してしまうため、350℃以上の水3中において

8

【0027】ここで、オートクレーブを使用して300～380℃に加熱した水（溶解した水酸化ナトリウムおよび固体の炭酸ナトリウムを含有する。（pH8））中でのPCBおよび電気絶縁油の分解速度を図2に示す。図2からわかるように、油の分解速度は、PCBの380℃での分解速度に比べて、380℃で約8～9倍速く、300℃で約3倍速い。よって、PCB含有油1を300～350℃で加熱処理すれば、PCB2を分解させることなく油分を燃焼分解させることができる。ここの反応機構は、下記に示す通りである。

【0028】

当該容器21内を当該水3で満たした後、給油ポンプ25bを作動して燃焼油タンク25a内から燃焼油4をPCB分解反応容器21内に供給すると共に、酸素ポンプ14aからPCB分解反応容器21内に酸素5を供給することにより、PCB分解反応容器21内を水中燃焼させて内部温度を350～400℃（好ましくは380～400℃）に加熱する一方、供給ポンプ23bを作動して水酸化ナトリウム水溶液タンク23a内の水酸化ナトリウム6の水溶液をPCB分解反応容器21内に供給し、当該容器21内をpH8～12に保つ。

【0033】このようにしてPCB分解反応容器21内に水酸化ナトリウム6を加えてpH8～12に保ちながら350～400℃（好ましくは380～400℃）に加熱すると、燃焼油4と酸素5との燃焼反応に伴って生成した二酸化炭素7が水酸化ナトリウム6と反応し、炭酸ナトリウム8が当該水3中に固体粒子としてスラリー状に生成し、PCB2の分解触媒として作用して、PCB2が水と二酸化炭素と塩化ナトリウム（食塩）9とに分解する。

【0034】すなわち、PCB分解反応容器21内では、前述した反応機構（1）～（3）に加えて下記の反応を生じる。

【0035】

は活性な固体としてスラリー状で析出する。

【0037】よって、水3に水酸化ナトリウム6を加えてpH8～12に保ちながら350～400℃（好ましくは380～400℃）に加熱する、すなわち、水3中にNa₂CO₃を存在させながら350～400℃（好ましくは380～400℃）に加熱すると、PCB2は、O₂およびNa₂CO₃によりCO₂、H₂O、N

a C l に分解されて完全に無害物となる。

【0038】なお、 Na_2CO_3 は、PCB 分解反応容器 21 内に NaOH をメーキャップすることにより、燃焼油 4 の燃焼で生じた CO_2 と NaOH が反応して生成し、補充される。

【0039】このように処理されて食塩 9 および二酸化炭素 7 を溶存させると共に炭酸ナトリウム 8 をスラリー状態で保持した水 3 (300~350℃) は、PCB 分解反応容器 21 内からサイクロンセパレータ 28 を經由することにより、炭酸ナトリウム 8 が取り除かれ、熱交換器 26 を經由することにより、前記油分解装置 10 の濃縮タンク 17 a から PCB 分解反応容器 21 内に供給される水 3 を加熱した後、処理水タンク 27 内に供給されて大気圧下に減圧され、溶存する二酸化炭素 7 の大部分が大気中に放出される。

【0040】したがって、低濃度の PCB 2 を含有する電気絶縁油であっても PCB 2 および電気絶縁油を効率よく分解処理することができるので、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0041】なお、本実施の形態では、油供給手段として燃焼油タンク 25 a や給油ポンプ 25 b 等を用いて燃焼油 4 を供給するようにしたが、PCB 含有油 1 の油分の種類によっては、PCB 含有油タンク 12 a や給油ポンプ 12 b 等のハロゲン化有機化合物含有油供給手段で油供給手段を兼ねて、燃焼油 4 に代えて PCB 含有油 1 を供給するようにすれば、より低コストで処理することができる。

【0042】また、本実施の形態では、水酸化ナトリウム 6 の水溶液を油分解反応容器 11 内に供給して当該容器 11 内を中性 (pH 8 程度) に調整するようにしたが、油分解反応容器 11 内が中性~弱酸性領域であっても特に問題はなく、条件によっては水酸化ナトリウム 6 を油分解反応容器 11 内に供給しなくてもよい。

【0043】また、PCB 分解装置 20 においては、供給ヘッダ 29 に代えて、図 5 に示すようにしてエジェクタ 39 を適用するとさらに好ましい。

【0044】すなわち、図 5 に示すように、PCB 分解反応容器 21 の側壁下方側にエジェクタ 39 の先端側を連結し、このエジェクタ 39 の基端側を前記給水ポンプ 22 の送出口側に前記熱交換器 26 を介して連結し、水酸化ナトリウム 6 の水溶液を供給する供給ポンプ 23 b の送出口側をエジェクタ 39 の基端と上記熱交換器 26 との間に連結し、サイクロンセパレータ 28 の炭酸ナトリウム 8 の送出口側をエジェクタ 39 の吸引室に連結し、PCB 含有油 1 や燃焼油 4 を送給する給油ポンプ 12 b, 25 b の送出口側をエジェクタ 39 の絞り部に備えた拡張部の高流速位置に連結するのである。なお、図 5 中、14 b は酸素供給ノズルである。

【0045】このため、給水ポンプ 22 で送給されてきた熱交換器 26 からの水 3 および供給ポンプ 23 b から

の水酸化ナトリウム 6 の水溶液がエジェクタ 39 を介して PCB 分解反応容器 21 内に高速度で供給されることにより、当該水 3 と水溶液とが均一に混合されると共に、上記水 3 の流れに伴う剪断力により、給油ポンプ 12 b, 25 b からの前記油 1, 2 が当該水 3 とまんべんなく混合するので、PCB 分解反応容器 21 内で反応が均一に行われ、当該容器 21 内での部分的な発熱や温度上昇等を防止することができる。

【0046】さらに、エジェクタ 39 の前記水 3 の流れに伴う吸引力により、サイクロンセパレータ 28 で分離された炭酸ナトリウム 8 を PCB 分解反応容器 21 内に戻すので、当該炭酸ナトリウム 8 を循環させる高温高压対応の循環ポンプを設ける必要がなく、コストを低減することができる。

【0047】ここで、図 5 に示すように、PCB 分解反応容器 21 からの水 3 等の送出口を当該容器 21 の側壁に設ければ、当該水 3 等に溶解しなかった酸素 5 や二酸化炭素 7 等のガスが当該容器 21 の頂部に滞留するようになるので (気相と液相との界面レベルは、滞留したガスの液相への溶解速度とガスの発生速度とが釣り合った状態で一定に維持される。)、これらガスのサイクロンセパレータ 28 や熱交換器 26 等への流入を防止することができ、伝熱効率や運転効率の低下を抑えることができる。

【0048】なお、本実施の形態では、油分分解装置 10 と PCB 分解装置 20 とをラインを介して連続させたが、油分分解装置 10 と PCB 分解装置 20 とをそれぞれ個別に独立させてもよい。

【0049】また、PCB 含有油 1 中の油分のみを処理しようとする場合には、油分分解装置 10 だけを用いてもよい。

【0050】また、本実施の形態では、PCB を含有する電気絶縁油などのような PCB 含有油を処理する場合について説明したが、ダイオキシン類等を始めとしたハロゲン化有機化合物を含有する油であれば、本実施の形態の場合と同様に適用して、本実施の形態の場合と同様な効果を得ることができる。

【0051】

【実施例】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法およびその処理装置の効果を確認するため、以下のような試験を行った。

【0052】〔試験例 1〕前述した実施の形態に基づいて、PCB を 50 ppm 含有する電気絶縁油を 10 ton/day の規模で処理した。なお、電気絶縁油の分解処理時には水酸化ナトリウムを添加した。そのときの各種データを図 6 に示す。

【0053】〔試験例 2〕前述した実施の形態に基づいて、PCB を 50 ppm 含有する電気絶縁油を 10 ton/day の規模で処理した。なお、電気絶縁油の分解処理時には水酸化ナトリウムを添加しなかった。そのと

きの各種データを図 7 に示す。

【0054】〔比較例〕PCB 含有油の油分の分解処理と PCB の分解処理とを分けることなく一括して同時に行った。そのときの各種データを図 8 に示す。

【0055】図 6～8 からわかるように、比較例に比べて、その容積比が、試験例 1 の場合では約 1/4 となり、試験例 2 の場合では約 1/5 となるので、処理効率が極めて高い。また、比較例に比べて、水酸化ナトリウムの使用量が、試験例 1 の場合で約 1/5 となり、試験例 2 の場合では約 1/70 となるので、処理にかかる薬剤費が極めて低くなる。よって、工業的に低コストで処理できることが確認された。

【0056】

【発明の効果】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させるので、ハロゲン化有機化合物を燃焼させることなく油分のみを分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0057】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理方法は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させた後、当該水と炭酸ナトリウムとを 350～400℃で加熱処理して上記ハロゲン化有機化合物を分解するので、ハロゲン化有機化合物および油を効率よく分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0058】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段とを備えてなるので、ハロゲン化有機化合物を燃焼させることなく油分のみを分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0059】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置は、ハロゲン化有機化合物含有油と水とを 300～350℃の温度で加熱処理して油分を分解すると共にハロゲン化有機化合物を当該水に移行させる油分解手段と、前記油分解手段からの前記水と炭酸ナトリウムとを 350～400℃で加熱処理して前記ハロゲン化有機化合物を分解するハロゲン化有機化合物分解手段とを備えてなるので、ハロゲン化有機化合物および油を効率よく分解処理することができ、工業的に低コストで確実に無害化処理することができる。

【0060】また、前記油分解手段が内部を高温高压状態で維持できる油分解反応容器と、前記油分解反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給するハロゲン化有機化合物含有油供給手段と、前記油分解反応容器に

水を供給する水供給手段と、前記油分解反応容器内に供給された前記ハロゲン化有機化合物含有油を 300～350℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなるので、油分を完全に分解処理しながらもハロゲン化有機化合物を水側に確実に移行させることができる。

【0061】また、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなるので、高压環境下の水中でもハロゲン化有機化合物含有油の油分を確実に燃焼させることができる。

【0062】また、前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン化有機化合物含有油供給手段であれば、処理にかかるコストや効率を向上させることができる。

【0063】また、前記油分解反応容器から送出された前記水を貯蔵すると共に、当該水の一部を前記水供給手段に還流させて当該水に含有されるハロゲン化有機化合物の濃度を高めるハロゲン化有機化合物濃縮手段を前記油分解手段に設けたので、ハロゲン化有機化合物を効率よく処理することが可能となる。

【0064】また、前記ハロゲン化有機化合物分解手段が内部を高温高压状態で維持できるハロゲン化有機化合物分解反応容器と、前記油分解手段からの前記水を前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器に供給するハロゲン化有機化合物含有水供給手段と、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に水酸化ナトリウムの水溶液を供給する水酸化ナトリウム供給手段と、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器内を 350～400℃の温度で燃焼させる燃焼手段とを備えてなるので、水側に移行したハロゲン化有機化合物を確実に分解処理することができる。

【0065】また、前記燃焼手段が前記反応容器内に酸素を供給する酸素供給手段と、前記反応容器内に油を供給する油供給手段とを備えてなるので、高压環境下の水中でもハロゲン化有機化合物を確実に分解処理することができる。

【0066】また、前記油供給手段が前記反応容器に前記ハロゲン化有機化合物含有油を供給する前記ハロゲン化有機化合物含有油供給手段であれば、処理にかかるコストや効率を向上させることができる。

【0067】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器から水と共に送出される炭酸ナトリウムを当該水から分離して当該ハロゲン化有機化合物分解反応容器内に戻す炭酸ナトリウム循環手段を前記ハロゲン化有機化合物分解手段に設けたので、炭酸ナトリウムを無駄なく使用することができ、処理にかかるコストを低減することができる。

【0068】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該ハロゲン化有

機化合物含有水供給手段と当該エジェクタとの間に前記水酸化ナトリウム供給手段を連結すれば、ハロゲン化有機化合物含有水と水酸化ナトリウムの水溶液とを均一に混合することが確実にできるので、ハロゲン化有機化合物分解反応容器内での部分的な発熱や温度上昇を防止することができる。

【0069】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、当該エジェクタの絞り部に備えた拡径部に前記油供給手段を連結すれば、

ハロゲン化有機化合物含有水に油を均一に混合することができるので、ハロゲン化有機化合物分解反応容器内での部分的な発熱や温度上昇を防止することができる。

【0070】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁下方側にエジェクタを介して前記ハロゲン化有機化合物含有水供給手段を連結し、前記炭酸ナトリウム循環手段の炭酸ナトリウム送出口側を当該エジェクタの吸引室に連結すれば、炭酸ナトリウム循環手段で分離された炭酸ナトリウムをハロゲン化有機化合物含有水と共にハロゲン化有機化合物分解反応容器内に供給することが

できるので、分離した炭酸ナトリウムを高圧環境下で循環させる循環ポンプ等を炭酸ナトリウム循環手段に設ける必要がなく、装置コストを低減することができる。

【0071】また、前記ハロゲン化有機化合物分解反応容器の側壁側に前記水の送出口を設ければ、発生したガス類がハロゲン化有機化合物分解反応容器の上部に貯溜するようになるので、上記水と共にハロゲン化有機化合物分解反応容器から送出されることを抑えることができ、伝熱効率や運転効率の低下を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処理装置をPCBを低濃度含有する電気絶縁油の処理に適用した場合の実施の形態の全体概略構成図である。

【図2】PCBおよび油の分解速度を表すグラフである。

【図3】水中のpHと炭酸イオン種の存在割合を表すグラフである。

【図4】炭酸ナトリウムの水に対する溶解度を表すグラフである。

【図5】本発明によるハロゲン化有機化合物含有油の処

理装置をPCBを低濃度含有する電気絶縁油の処理に適用した場合の実施の形態の他の例の要部の抽出拡大図である。

【図6】試験例1の各種データを記した図である。

【図7】試験例2の各種データを記した図である。

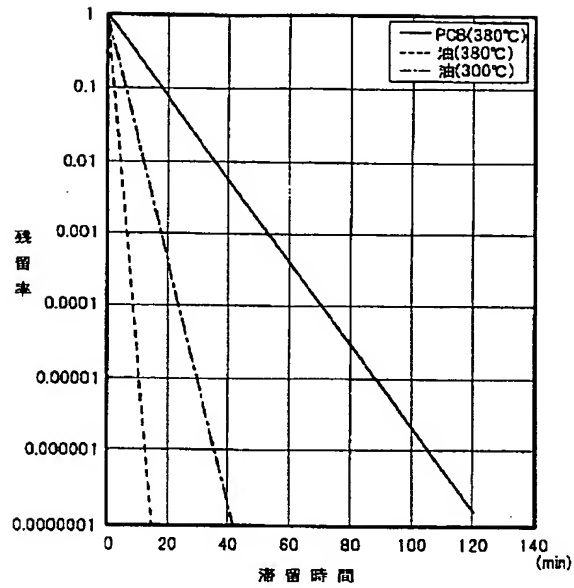
【図8】比較例の各種データを記した図である。

【符号の説明】

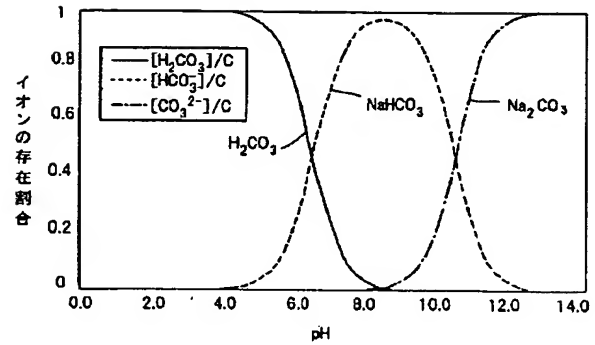
- 1 PCB含有油
- 2 PCB
- 3 水
- 4 燃焼油
- 5 酸素
- 6 水酸化ナトリウム
- 7 二酸化炭素
- 8 炭酸ナトリウム
- 9 塩化ナトリウム（食塩）
- 10 油分解装置
- 11 油分解反応容器
- 12a PCB含有油タンク
- 12b 給油ポンプ
- 13a 貯水タンク
- 13b 給水ポンプ
- 14a 酸素ポンプ
- 14b 酸素供給ノズル
- 16 熱交換器
- 17a 濃縮タンク
- 17b 循環ポンプ
- 19 供給ヘッダ
- 20 PCB分解装置
- 21 PCB分解反応容器
- 22 給水ポンプ
- 23a 水酸化ナトリウム水溶液タンク
- 23b 供給ポンプ
- 25a 燃焼油タンク
- 25b 給油ポンプ
- 26 熱交換器
- 27 処理水タンク
- 28 サイクロンセパレータ
- 29 供給ヘッダ
- 39 エジェクタ

[illegible]

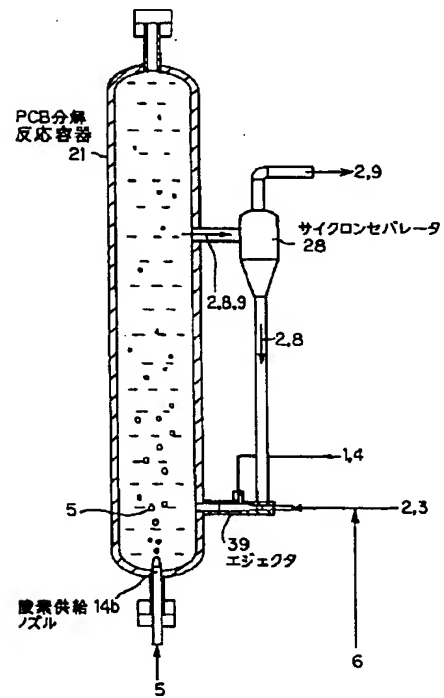
【図 2】



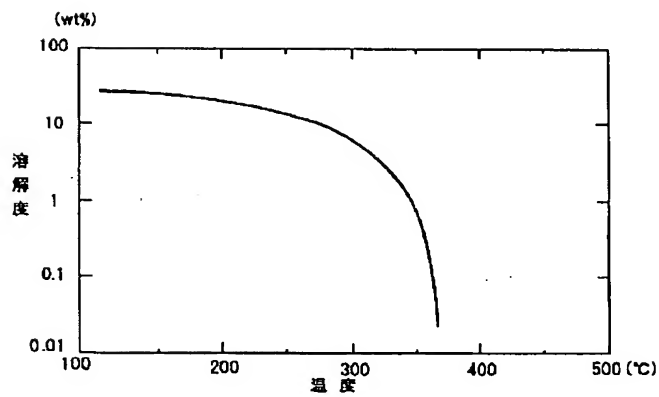
【図 3】



【図 5】



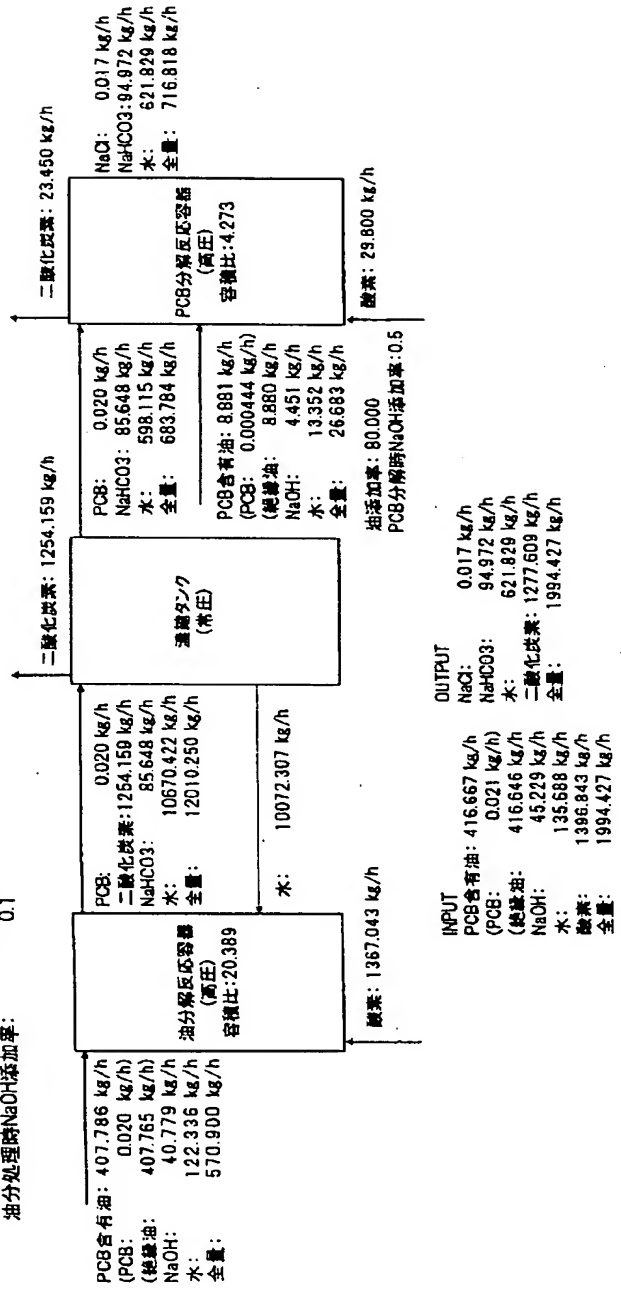
【図 4】



[試験例 1]

PCB50ppm低濃度含有油10t/日処理
(油分処理時、NaOH添加有り)

PCB含有油処理量: 10,000t/日
油分処理時NaOH添加率: 0.1



【図 6】

(11)

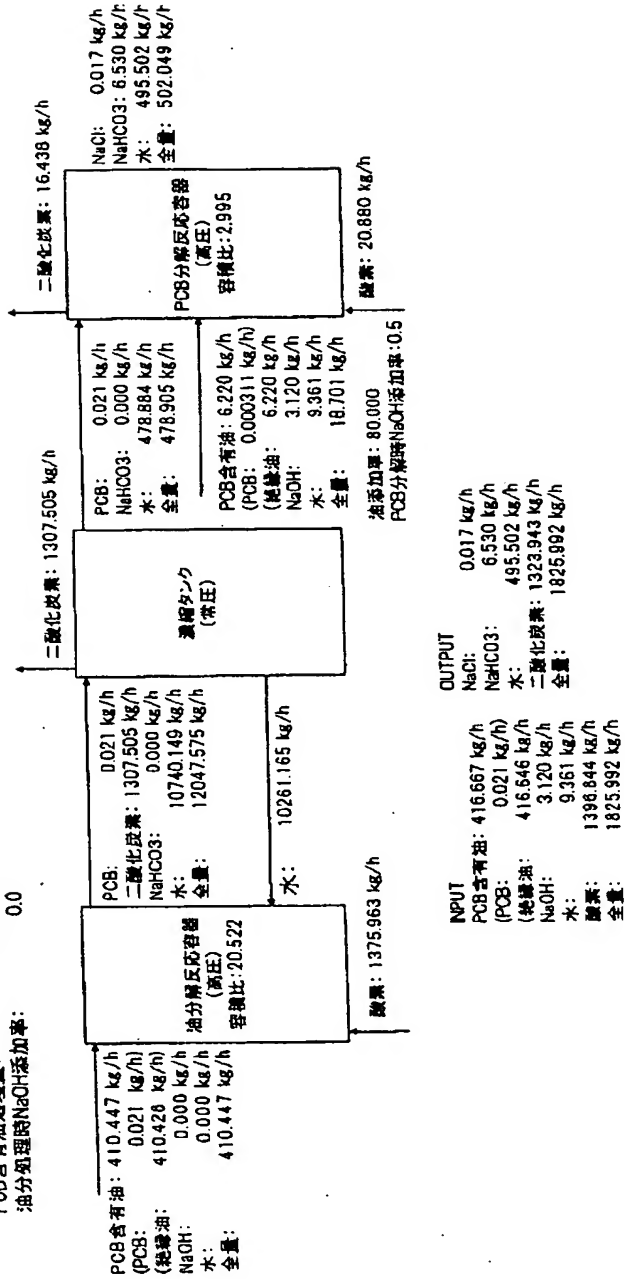
特開2000-325495

【図7】

[試験例 2]

PCB50ppm低濃度含有油10t/日処理
(油分処理時、NaOH添加無し)

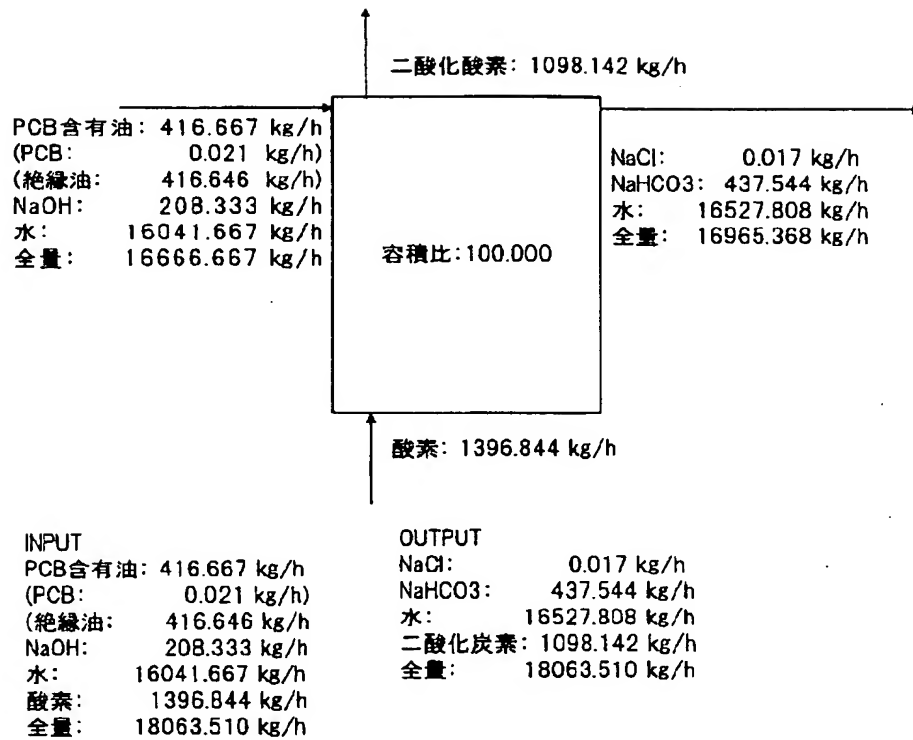
PCB含有油処理量: 10.000t/日
油分処理時NaOH添加率: 0.0



【図 8】

[比較例]

PCB50ppm低濃度含有油10t/日処理



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// C 1 0 N 40:16

(72) 発明者 福住 忠継

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工
業株式会社長崎造船所内

F ターム(参考) 2E191 BA12 BA13 BC01 BD11

4G075 AA13 AA37 BA05 BA06 BD04
BD22 BD27 CA02 CA57 CA65

(72) 発明者 畑野 敏幸

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工
業株式会社長崎造船所内CA66 DA01 DA12 DA13 EA01
EA06 EB01

4H029 AA10 AA17 AC03 AD09

4H104 BD03A JA05 PA12